Ueber die

Cyanverbindungen des Thalliums.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei

der philosophischen Facultät zu Marburg

eingereicht

von

Christian Conrad Fronmüller
aus Frankfurt a. M.

MARBURG.
Druck von C. L. Pfeil.
1876.

Obwohl das Thallium erst seit 15 Jahren (1861 von Crookes) entdeckt ist, gehört es doch jetzt schon zu den besser untersuchten Elementen. Der Umstand, dass es unter den bekannten Metallen eine Sonderstellung einnimmt, indem es sich nicht leicht unter eine bestimmte Gruppe derselben ordnen lässt, mag wohl für die Erforschung seiner Verbindungen förderlich gewesen sein.

Die grosse Oxydationsfähigkeit des Metalls in Berührung mit Wasser und Luft, die leichte Löslichkeit seines Oxyduls, das eine starke, an der Luft Kohlensäure anziehende Salzbase darstellt, die Löslichkeit seines schwefelsauren und kohlensauren Salzes, die Isomorphie vieler Thalliumsalze, namentlich der Thalliumalaune mit den entsprechenden Kaliumverbindungen nähern das Thallium sehr den Alkalimetallen, während andererseits seine physikalischen Eigenschaften, sowie die Eigenthümlichkeit, dass es so wenig elektropositiv ist, dass es aus seinen Lösungen durch Zink ausgefällt wird, dass ihm die Fähigkeit der Wasserzersetzung bei gewöhnlicher Temperatur abgeht und es durch Schwefelwasserstoff aus neutralen Lösungen niedergeschlagen wird, das Thallium von der Gruppe der Alkalimetalle ausschliessen und zu den Schwermetallen stellen dürften. Auch in den Haloidverbindungen weicht das Thallium sehr von den Alkalien ab; ganz besonders aber in den von Strecker entdeckten Thalliumoxydsalzen, sowie in seinen Verbindungen mit den Alkoholradikalen, z. B. dem Thalliumdiäthyljodür $Tl(C_2H_5)_2J$, wo es als dreiwerthiges Metall auftritt, eine Fähigkeit, die es von den Alkalien ebenfalls

sehr weit entfernt. So wird denn auch das Thallium in den meisten Lehrbüchern im chemischen System zu den Schwermetallen gestellt und dort beschrieben.

Die Thalliumoxydulsalze der meisten anorganischen und vieler organischen Säuren sind bereits von Crookes (Ann. Pharm. 124. 203), Lamy (Ann. Pharm. 126. 81), Werther (J. pr. Chem. 92. 128), Kuhlmann (Ann. Pharm. 126. 75), Boettger (J. B. 1863. 245), Carstanjen (J. B. 1867. 275) und Anderen, die Thalliumoxydsalze hauptsächlich von Strecker (Ann. Pharm. 135. 207) wohl untersucht worden. Ueber die Cyanverbindungen des Metalls ist noch fast nichts bekannt. Platincyanthallium (J. B. 1867. 281) und Ferrocyanthallium, (J. B. 1868. 253) sowie Schwefelcyanthallium (J. B. 1867. 281) sind dargestellt; sie verhalten sich in vielen ihrer Eigenschaften den entsprechenden Kaliumverbindungen analog. Die spärlichen, kurzen Notizen über das freie Thalliumcyanür hingegen widersprechen sich sogar theilweise und sind grösstentheils unrichtig.

Während Lamy und Crookes behaupten, (J. B. 1862. 185), dass das Cyanthallium aus einem Thalliumsalze durch Cyankalium als ein weisses oder hellbraunes Pulver (Crookes), oder als ein krystallinischer Niederschlag (Lamy), gefällt werde, und nach Kuhlmann d. J. (J. B. 1862. 189) bei allmäligem Zusatz einer concentrirten Lösung von Cyankalium zu einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Thalliumoxydul das Cyanthallium sich als ein krystallinischer Niederschlag abscheidet, bringt nach Carstanjen (J. pr. Chem. 102. 144) eine concentrirte Lösung von Cyankalium in einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Thalliumoxydul keinen Niederschlag sondern nur eine schwache Trübung hervor. Die Existenz einer, sich von dem dreiwerthigen Thallium ableitenden Cyanverbindung ist noch nie zum Gegenstand der Forschung gemacht worden.

Die Untersuchung der Cyanverbindungen des Thalliums musste bei dem eigenthümlichen chemischen Charakter des Metalls sehr interessant erscheinen: liessen sich beständige Verbindungen darstellen, so ermöglichte doch die Erforschung ihrer chemischen Eigenschaften, das Metall auch in Bezug auf die Cyanverbindungen mit den übrigen Metallen zu vergleichen, und neue Analogien desselben, sei es mit den Alkalien, sei es mit dem Blei aufzufinden, wenn sie auch keine Entscheidung über die Stellung des Thalliums im chemischen System herbeiführen konnte.

In der That hat sich denn auch im Laufe dieser Untersuchung der zweideutige Charakter des Thalliums wieder einmal recht augenfällig gezeigt. Das den Thalliumoxydulsalzen entsprechende Cyanür stimmt zwar in den meisten seiner Eigenschaften mit den Cyanverbindungen der Alkalimetalle überein, eine höhere Cyanstufe des Metalls aber, die durch Einwirkung von Blausäure auf Thalliumoxyd (Tl_2O_3) dargestellt werden konnte, steht bis jetzt noch ganz ohne Analogon in der Reihe der Cyanmetalle.

Thalliumcyanür.

(Tl C N).

Es musste von vornherein unwahrscheinlich scheinen, dass metallisches Thallium in Blausäure den Wasserstoff substituiren würde, da es bekanntlich das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen vermag. Doch stellte ich einen Versuch der Art an, um die Einwirkung des Metalls auf Cyanwasserstoff zu studiren. Das Resultat entsprach der Erwartung. Blankes Thallium büsste in kalter, etwa 15 procentiger Blausäure nichts von seinem Glanze ein, von entweichendem Wasserstoff war keine Spur zu bemerken. Als das Metall mit concentrirter (30%) Blausäure im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad längere Zeit erhitzt wurde, zersetzte sich der Cyanwasserstoff zum grössten Theil. Die Produkte waren Ameisen-

säure und Ammoniak, neben jenen braunschwarzen Massen, die durch Einwirkung von Alkalien auf Blausäure immer entstehen. Im Innern des Rohrs war kein Druck vorhanden. Das Thallium war noch unangegriffen. Die Zersetzung der Blausäure wurde jedenfalls durch dem Thallium anhängende geringe Mengen Oxydul veranlasst, welche sich auf dem völlig blanken Metalle an der Luft sehr schnell wieder bilden.

War das Thalliumcyanür bei hoher Temperatur beständig, so war zu erwarten, dass es sich bei Einwirkung von Cyangas auf erhitztes metallisches Thallium bilden würde. Um auch diese Darstellungsweise der Verbindung nicht unversucht zu lassen, erhitzte ich ein etwa 5 Gramm schweres Stück vollständig blankes Metall in einer kurzen Verbrennungsröhre zum schwachen Glühen, während ein lebhafter Strom Cyangas darüber geleitet wurde. Das aus einer engen, in das Verbrennungsrohr eingesetzten Gasleitungsröhre ausströmende Cyan wurde seiner schädlichen Eigenschaften wegen entzündet. Sowie das Gas mit dem zum gelinden Glühen erhitzten Metall in Berührung kam, bildeten sich auf dem Letzteren schwarze Krusten, welche, das Thallium oberflächlich überziehend, die weitere Einwirkung des Cyans verhinderten. Das flüssige Metall wurde deshalb durch gelindes Rütteln in beständiger Bewegung erhalten, damit es dem darüber streichenden Gase immer frische Oberfläche bieten konnte. Nachdem der Versuch einige Zeit gedauert hatte, war der grösste Theil des Metalls in eine schwarze, blätterige, bei der angewandten Temperatur unschmelzbare Masse verwandelt, welche schon durch ihr Aeusseres auf ein Zersetzungsprodukt schliessen liess. Verdünnte Salpetersäure zog aus derselben viel Thallium aus, ohne dass sich eine Spur Cyanwasserstoff entwickelte; eine schwarze, kohlenartige Materie blieb ungelöst. Cyanthallium war also wohl zunächst entstanden, aber sofort wieder in der Glühhitze in Kohlenstoff, Thallium

und entweichenden Stickstoff zerlegt worden. Da sich hierdurch die Unbeständigkeit des Thalliumcyanürs bei hoher Temperatur erwiesen hatte, erschien es auch unmöglich, dasselbe aus Ferrocyanthallium, ähnlich wie das Cyankalium, durch Schmelzen darzustellen.

Nachdem auf diesem Wege die Darstellung von Cyanverbindungen des Thalliums nicht auszuführen war, lag der Versuch nahe, ob sich das Thalliumcyanür nicht durch doppelte Umlegung, aus einer Thalliumoxydulsalzlösung und Cyankalium darstellen lassen würde. Aber auch dieser Versuch ergab ein negatives Resultat. Beim Vermischen concentrirter Lösungen von neutralem salpetersaurem Thalliumoxydul mit aus Kalihydrat und Blausäure bereitetem Cyankalium entstand nur eine ganz schwache Trübung, wie dies auch schon Carstanjen beobachtet hat. (J. pr. Chem. 102. 144). Das Thalliumcyanür musste also in Wasser leicht löslich sein. Es wäre noch zu versuchen gewesen, ob sich dasselbe nicht von dem salpetersauren Kalium trennen liesse, doch empfahl es sich, nachdem die leichte Löslichkeit desselben festgestellt war, mehr, bei seiner Darstellung andere, in Wasser lösliche Salze gänzlich auszuschliessen. Um dieses zu erreichen erschien es am vortheilhaftesten Cyanbarium auf schwefelsaures Thalliumoxydul, oder Blausäure auf Thalliumoxydullösung einwirken zu lassen. Ein solcher Versuch wurde angestellt. Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Barythydrat wurde mit einem geringen Ueberschuss von Cyanwasserstoff versetzt und mit der, zur Ausfällung alles Bariums hinreichenden Menge in Wasser gelöstem, reinem schwefelsaurem Thalliumoxydul vermischt.

$$S\,Tl_2\,O_4 + Ba\,Cy_2 = S\,Ba\,O_4 + (Tl\,Cy)_2.$$

Das Filtrat von dem schwefelsauren Barium wurde in Glasschalen auf dem Wasserbad eingedampft und nach hinreichender Concentration langsam erkalten gelassen. Die

erste Krystallisation bestand aus gelb gefärbten kleinen Blättchen, vermischt mit einer geringen Menge von feinen Nadeln. Die Folgenden bestanden fast ausschliesslich aus gelblichen, glasglänzenden, plattgedrückten, zum Theil mehrere Centimeter langen Nadeln. Schon der blosse Anblick der Krystalle zeigte, dass zwei verschiedene Substanzen vorlagen. Die Blättchen, die sich zuerst ausgeschieden hatten, entwickelten, so gut wie möglich von den beigemengten Nadeln mechanisch getrennt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Cyanwasserstoff; es entstand hierbei schon in der Kälte ein geringes, von entweichender Kohlensäure verursachtes Aufbrausen. Die weiteren Krystallisationen, die durch ihr Aussehen schon auf kohlensaures Thallium schliessen liessen, zeigten sich von Cyanwasserstoff fast frei und bestanden aus reinem Thalliumcarbonat. Das gebildete Thalliumcyanür war demnach bei dem langsamen Abdampfen durch die Kohlensäure der atmosphärischen Luft zum grössten Theil zersetzt worden.

Um dieselbe möglichst abzuschliessen wurde eine auf obigem Wege bereitete Lösung von Cyanthallium, die überschüssige Blausäure enthielt, in einer Retorte über freiem Feuer rasch eingekocht. Die Flüssigkeit färbte sich bald gelb und allmälig ganz dunkelbraun, während sich ein schwarzer Körper abschied und Ammoniak in reichlicher Menge entwich. Die Blausäure hatte sich also durch die Einwirkung des Thalliumoxyduls in der Hitze theilweise in Ammoniak und Ameisensäure zerlegt und theilweise in schwarze, paracyanhaltige Körper verwandelt. Da das Thalliumcyanür hiernach das Abdampfen bei Siedhitze nicht verträgt, erschien eine Abscheidung desselben nur noch auf zwei Wegen erreichbar. Entweder musste man die Verdampfung der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum vor sich gehen lassen, oder ein Fällungsmittel anwenden, mit dem sich das Cyanür ohne chemische Veränderung aus der Lösung niederschlagen liesse. Zunächst

wurde der erste Weg eingeschlagen. Eine Lösung von Thalliumcyanür wurde im luftleeren Raum über concentrirter Schwefelsäure eingedampft. Aus der Flüssigkeit schieden sich allmälig gelblich gefärbte Blättchen von Thalliumcyanür ab, die jedoch geringe Mengen Kohlensäure enthielten. Da unterdessen ein Fällungsversuch gemacht worden war, der in viel kürzerer Zeit ein gutes Resultat lieferte, wurde die Darstellungsweise der Verbindung durch Eindampfen aufgegeben, zumal sich die Kohlensäure der Luft dabei nicht gänzlich abschliessen liess. Als Fällungsmittel wurden Alkohol und Aether verwandt. Das Verfahren hierbei war folgendes. Eine bei 100° C. gesättigte Lösung von reinem schwefelsaurem Thalliumoxydul wurde mit einer, zur Ausfällung aller Schwefelsäure genügenden Quantität Barythydratlösung vermischt. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hatte, wurde die Thalliumoxydullösung davon in einen geräumigen Kolben abfiltrirt, das Gefäss verkorkt, nach dem Erkalten ein Ueberschuss von concentrirter, etwa 30procentiger Blausäure hinzugefügt und durch Umschütteln wohl mit der specifisch schwereren Flüssigkeit vermengt. Dann wurde das dreifache Volum Alkohol und so viel Aether zugesetzt, als sich in der Flüssigkeit lösen wollte. Hierbei entsteht ein schwerer weisser Niederschlag von Thalliumcyanür, der sich namentlich beim häufigen Umschütteln des Kolbens leicht absetzt, so dass die Flüssigkeit davon abgegossen werden kann. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Aether-Alkohol gut ausgewaschen und dann sofort zum Trocknen unter die Luftpumpenglocke gebracht. Wendet man bei dieser Darstellungsweise des Thalliumcyanürs einen grossen Ueberschuss von concentrirter Blausäure an, (der übrigens ganz unnöthig ist), so entsteht der weisse Niederschlag sogleich, durch den Alkohol und Aether wird er jedoch noch beträchtlich vermehrt. Diese Erscheinung hat ihren Grund

darin, dass die Verbindung in verdünnter Blausäure schwerer löslich ist wie in reinem Wasser.

Das auf diese Weise durch Fällung erhaltene Cyanthallium erwies sich bei der Analyse als nach der Formel Tl CN zusammengesetzt und chemisch rein.

Die Resultate der Analyse sind:

I. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale.
   1) 0.6242 Grm. Tl Cy gaben 0.1205 Grm. Kohlensäure und 0.0143 Grm. Wasser.
   2) 0.5338 Grm. Tl Cy gaben 0.1036 Grm. Kohlensäure und 0.0228 Grm. Wasser.

II. Bei Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak: 0.6693 Grm. Tl Cy gaben 0.6334 Grm. Chlorammoniumplatinchlorid.

III. Bei Bestimmung des Thalliums als Thalliumjodür: 0.2979 Grm. Tl Cy gaben 0.4261 Grm. Thalliumjodür.

	Gefunden:		Berechnet:
C	5.25	5.29	5.22
N	5.93		6.08
Tl	88.15		88.69
			99.99.

Die Stickstoffbestimmung wurde durch Glühen der Substanz mit Natronkalk ausgeführt, weil bei der üblichen Bestimmung des Stickstoffs als Gas die zur Austreibung der atmosphärischen Luft nöthige Kohlensäure bei vorhandener Feuchtigkeit einen zersetzenden Einfluss auf das Thalliumcyanür ausüben kann und es schwer ist, hierbei das Wasser gänzlich auszuschliessen. Demzufolge wurden auch bei einigen volumetrischen Stickstoffbestimmungen zu kleine Zahlen gefunden. Die Thalliumbestimmungen, deren im Laufe der Untersuchung eine grosse Zahl auszuführen war, wurden durch Fällen der neutralen, gewöhnlich salpetersauren Thalliumoxydullösung mit Jodkalium

gemacht. Der Niederschlag von Thalliumjodür wurde nach einigen Stunden auf ein bei 110° C. getrocknetes, gewogenes Filter gespült, anfangs mit verdünnter Jodkaliumlösung (1:20) dann mit reinem Wasser gewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. Die Bestimmungen geben kein ganz genaues Resultat; der Grund hiervon ist ein zweifacher: einerseits liegt eine Fehlerquelle in dem hygroskopischen Filter, andererseits ist das Thalliumjodür in reinem Wasser doch nicht so unlöslich, wie gewöhnlich angegeben wird. Hat man nämlich den Niederschlag von Thalliumjodür mit schwach Jodkaliumhaltigem Wasser auf das Filter gespült und beginnt dann mit reinem Wasser auszuwaschen, so zeigt sich in dem vorher klaren Filtrate eine schwache Trübung, die bei längerem Auswaschen zunimmt. Geringe Mengen Thalliumjodür werden nämlich von dem Waschwasser gelöst und scheiden sich dann in dem Jodkaliumhaltigen Filtrate, worin sie schwerer löslich sind, wieder aus. Diese Beobachtung hat schon Carstanjen gemacht (J. pr. Chem. 102. 89). Für die Löslichkeit des Thalliumjodürs in reinem Wasser spricht auch noch der Umstand, dass sich häufig an der Innenwand des Trichters, in dem dasselbe getrocknet worden war, ein gelber Beschlag von Jodthallium zeigte, welches nach dem Verdunsten des an dem Trichter adhärirenden Waschwassers zurückgeblieben war. Man muss deshalb mit wenig destillirtem Wasser auswaschen, bleibt jedoch dem Thalliumjodür noch Jodkalium beigemengt, so bedingt dies natürlich wieder einen Fehler. Die Anwendung von schwach ammoniakalischem Waschwasser, verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol erzielte gleichfalls keine besseren Resultate.

Verfährt man auf obigem Wege bei der Darstellung des Thalliumcyanürs, so erhält man nur etwa ein Drittel der theoretischen Menge; das Uebrige bleibt gelöst und kann nicht ohne Zersetzung zu erleiden aus der Flüssig-

keit abgeschieden werden, doch lässt es sich zur Darstellung von Cyandoppelsalzen des Thalliums verwenden.

Das gefällte Thalliumcyanür ist ein schweres, weisses Pulver, welches stark nach Blausäure riecht und in Wasser leicht löslich ist. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Blättchen, rectangulär oder schief rhombisch (?). Die Löslichkeit des Salzes wurde durch Fällen der bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung mit Jodkalium bestimmt.

Versuch I bei 28.5° C.
Angewandte Lösung = 6.4009 Grm.
Gefälltes Tl J. = 1.3310 „

Versuch II bei 10.5° C.
Angewandte Lösung = 9.0398 Grm.
Gefälltes Tl J = 1.3128 „

Versuch III bei 0.0° C.
Angewandte Lösung = 11.7268 Grm.
Gefälltes Tl J = 1.2098 „

Hieraus ergibt sich, dass

100 Theile Wasser lösen bei 28.5° C. 16.8 Theile.
100 „ „ „ „ 10.5° C. 11.2 „
100 „ „ „ „ 0.0° C. 7.7 „

Thalliumcyanür.

Beim Erhitzen schmilzt das Cyanthallium unter Zersetzung und Bräunung, es entwickelt sich dabei ein unentzündliches Gas, wahrscheinlich nur Stickstoff, während metallisches Thallium mit einer schwarzen, in Salpetersäure unlöslichen Substanz sehr innig vermengt, zurückbleibt. Die wässerige Lösung des Thalliumcyanürs reagirt intensiv alkalisch und riecht stark nach Cyanwasserstoff. Die Verbindung wird durch die allerschwächsten Säuren zerlegt unter Abscheidung von Blausäure und Bildung der betreffenden Thalliumoxydulsalze. Schwefelwasserstoff fällt

aus der Lösung schwarzes Thalliumsulfür. Leitet man Kohlensäure durch die concentrirte Lösung des Salzes so krystallisirt bald Thalliumcarbonat in langen Nadeln aus. Diese leichte Zersetzbarkeit durch Kohlensäure bedingt auch den starken Geruch nach Cyanwasserstoff, den das trockne Salz, besonders aber seine Auflösung zeigt, indem die Kohlensäure der Luft zersetzend einwirkt. Erhitzt man eine Auflösung von Thalliumcyanür unter Luftabschluss längere Zeit im Wasserbade, so tritt vollständige Zersetzung in Ammoniak und ameisensaures Thallium ein.

$$Tl\,CN + (OH_2)_2 = C\,Tl\,HO_2 + NH_3.$$

Als das Erhitzen einer gesättigten Lösung längere Zeit fortgesetzt worden war, entwickelte sich beim Erwärmen der farblos gebliebenen Flüssigkeit reichlich Ammoniak; beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure ging Ameisensäure über, welche durch die bekannten Reaktionen nachgewiesen wurde. Von Cyanwasserstoff trat keine Spur auf. Beim Erhitzen von einem Molekül Thalliumcyanür mit etwas Wasser und einem Molekül Jod sublimirte eine grosse Menge eines in feinen Nadeln krystallisirenden Körpers, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften als Jodcyan ergab. Gelbes Thalliumjodür blieb in der Retorte zurück:

$$Tl\,CN + J_2 = Tl\,J + JCN.$$

Beim Kochen einer Lösung von Thalliumcyanür mit Schwefel verbindet sich dasselbe damit; der ungelöste Schwefel färbt sich, wahrscheinlich durch ein gleichzeitig in geringen Mengen entstehendes Thalliumsulfür, röthlichbraun bis schwarz. Das gebildete Rhodanthallium ist ziemlich schwer löslich in Wasser und durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Es scheidet sich aus einer warmen Lösung beim Erkalten in schönen weissen atlasglänzenden Blättchen aus. Da die Substanz jedoch schon dargestellt worden ist (J. B. 1867. 281), habe ich mich be-

gnügt, durch einige Reaktionen und Vergleichung mit auf andere Weise dargestelltem Schwefelcyanthallium die Identität desselben zu erweisen.

Eine Auflösung des Thalliumcyanürs löst frisch gefälltes Cyansilber und Cyanzink sowie andere in Wasser unlösliche Cyanüre mit Leichtigkeit auf, indem gut krystallisirende wohl charakterisirte Doppelsalze entstehen.

Vergleicht man das chemische Verhalten des Thalliumcyanürs mit dem der anderen Cyanmetalle, so leuchtet es sofort ein, dass sich das Thallium in dieser Verbindung den Alkalimetallen sehr ähnlich verhält. In der leichten Löslichkeit, der leichten Zersetzbarkeit durch die schwächsten Säuren, in dem Zerfallen in Ameisensäure und Ammoniak, in der direkten Verbindungsfähigkeit mit Schwefel, sowie namentlich darin, dass es mit anderen Cyanmetallen Doppelsalze zu bilden fähig ist, stimmt es mit den Cyanüren der Alkalien vollständig überein. Der Verbindung einziger wesentlicher Unterschied von den Cyanalkalien besteht in der Unbeständigkeit derselben bei höherer Temperatur.

Wenden wir uns jetzt der Betrachtung der Cyandoppelsalze des Thalliums zu.

Thalliumsilbercyanür.

$$Tl\,C\,N\,Ag\,C\,N.$$

Zur Darstellung dieses Salzes wird zunächst aus schwefelsaurem Thallium und Barythydrat eine Lösung von Thalliumoxydul dargestellt. Dieselbe wird nach dem Erkalten mit einem geringen Ueberschuss von Cyanwasserstoff versetzt, und in diese schwach erwärmte Flüssigkeit frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Cyansilber im Ueberschuss eingetragen. Man erwärmt dann die Flüssigkeit mit dem ungelösten Cyansilber längere Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt und dunstet sie zur Krystallisation ein. Das völlig reine Salz schiesst in blendend weissen, farrenkrautartig

gruppirten Kryställchen an. Die Verbindung ist nach der Formel $TlCN\,AgCN$ zusammengesetzt und frei von Krystallwasser.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen.

I. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale:
   1) 0.4031 Grm. gaben 0.0969 Grm. Kohlensäure und 0.0172 Grm. Wasser.
   2) 0.4565 Grm. gaben 0.1115 Grm. Kohlensäure und 0.0083 Grm. Wasser.

II. Bei der Bestimmung des Stickstoffs als Gas:
   0.4482 Grm. gaben 38.35 Cbcm. Stickstoff bei 18.8° C. und 581.8 Mm. Druck, entsprechend 0.0345 Grm. N.

III. Bei der Bestimmung des Silbers:
   0.3788 Grm. gaben 0.1143 Grm. metallisches Silber.

IV. Bei der Bestimmung des Thalliums:
   0.3788 Grm. gaben 0.3415 Grm. TlJ.

	Gefunden:		Berechnet:
2C	6.55	6.65	6.59
2N	7.69		7.69
Ag	30.17		29.67
Tl	55.56		56.04
			99.99.

Zur Bestimmung der Metalle wurde die Substanz im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäurehydrat bei 150—160° C. oxydirt und die unzersetzte Salpetersäure auf dem Wasserbad abgedampft. Dann wurde der feste Salzrückstand in Wasser unter Zufügen von verdünnter Salpetersäure gelöst und in die stark verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das ausgefallene Schwefelsilber wurde abfiltrirt, bei 110° C. getrocknet und im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom zu metallischem Silber reducirt. Das

Filtrat von dem Schwefelsilber wurde zur Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, die geringe Menge entstandenes Thalliumoxyd durch schweflige Säure zu Oxydulsalz reducirt und nach Neutralisation mit kohlensaurem Natrium das Thallium mit Jodkalium gefällt. Bei der Scheidung von Thallium und Silber durch Schwefelwasserstoff fällt leicht eine geringe Menge Thalliumsulfür mit dem Schwefelsilber nieder; besonders, wenn die Flüssigkeit nicht stark genug verdünnt und zu wenig sauer ist. Daraus erklärt sich auch, dass der Procentgehalt des Salzes an Thallium bei obiger Analyse etwas zu niedrig und der an Silber etwas zu hoch gefunden wurde. Die Krystallform des Silbersalzes lässt sich auch unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennen; es erscheint in baumfarrenartigen Gebilden; hie und da sind einzelne Stäbchen wahrnehmbar und, wie es scheint, kleine Würfel.

Die Verbindung ist, wie schon ihre Darstellung ergibt, leicht in Wasser löslich. Die Löslichkeit wurde durch Abdampfen der bei der betreffenden Temperatur gesättigten Lösung festgestellt.

Versuch I bei 16.0° C.
Angewandte Lösung = 12.7203
Trockener Rückstand = 0.8819

Versuch II bei 0.0° C.
Angewandte Lösung = 10.9605
Trockener Rückstand = 0.4900.

Hieraus ergibt sich, dass

100 Theile Wasser lösen bei 16.0° C. 7.4 Theile
100 „ „ „ „ 0.0° C. 4.7 „
Thalliumsilbercyanür.

Das Thalliumsilbercyanür zeigt viel grössere Beständigkeit als das Cyanthallium. Seine Lösung lässt sich längere

Zeit auf 100° C. erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden; eingeleitete Kohlensäure scheidet selbst nach längerer Einwirkung nur ganz geringe Spuren Cyansilber ab. Das trockne Salz riecht nicht nach Blausäure, die Lösung, die intensiv alkalisch reagirt, nur schwach. Stärkere Säuren, z. B. Salpetersäure, zerlegen die Verbindung unter Abscheidung von Cyansilber und Bildung der betreffenden Thalliumsalze. Kalihydrat bringt keine Fällung hervor. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Bräunung und Gasentwicklung; die dickflüssige Masse bläht sich dabei stark auf und es bleibt ein schwarzer poröser Rückstand. Das Thalliumsilbercyanür zeigt hiernach grosse Aehnlichkeit mit Cyansilberkalium, namentlich wird es auch durch Säuren auf ganz analoge Weise zersetzt.

Thalliumzinkcyanür.

$(Tl\,CN)_2\,Zn\,(CN)_2$.

Dieses Doppelsalz wird auf ähnliche Weise wie das vorhergehende dargestellt. Man trägt in eine frisch bereitete Lösung von Thalliumcyanür gefälltes, wohl ausgewaschenes Cyanzink im Ueberschuss ein. Fehlt es an Cyanzink, so bleibt dem Thalliumdoppelsalze Thalliumcyanür beigemengt, welches an der Luft rasch in kohlensaures Salz übergehend, nur schwer von dem zugleich aus krystallisirenden Thalliumzinkcyanür getrennt werden kann. Ein grosser Ueberschuss von Cyanwasserstoff muss vermieden werden, weil er bei dem Eindampfen der alkalischen Salzlösung sich zu braunen Massen zersetzt, welche, sich zum Theil mit gelber Farbe lösend, zur Verunreinigung der Verbindung Veranlassung geben. Deshalb erhält man das Zinksalz erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren farblos oder nur schwach gelblich gefärbt. Die Formel der Verbindung ist $(Tl\,CN)_2\,Zn\,C_2\,N_2$, der entsprechenden Kaliumverbindung analog.

Dieselbe ist wasserfrei, in der Wärme weit mehr als in der Kälte löslich.

Bei der Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

I. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei bei vorgelegter Kupferspirale:
0.9218 Grm. gaben 0.2833 Grm. Kohlensäure und 0.0139 Grm. Wasser.

II. Bei der Bestimmung des Stickstoffs als Gas:
0.3958 Grm. gaben 41.39 Cbcm. Stickstoff bei 18.7° C. und 597.6 Mm. Druck, entsprechend 0.0382 Grm. Stickstoff.

III. Bei der Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd:
0.3089 Grm. gaben 0.0447 Grm. Zinkoxyd.

IV. Bei der Bestimmung des Thalliums als Jodthallium:
0.3089 Grm. gaben 0.3542 Grm. Jodthallium.

Gefunden:	Berechnet:
4 C 8.38	8.31
4 N 9.66	9.70
Zn 11.39	11.24
2 Tl. 70.63	70.71
	99.96.

Thallium und Zink wurden auf folgende Weise bestimmt. Die abgewogene Substanz wurde im Becherglase mit verdünnter Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und zur Reduction des durch die Salpetersäure stets in geringen Mengen entstehenden Thalliumoxydes (Tl_2O_3) mit etwas schwefliger Säure versetzt.

Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium wurde dann das Thallium zuerst als Jodür gefällt. Das Filtrat davon wurde stark eingeengt und aus der kochend heissen Lösung das Zink mit kohlensaurem Natrium gefällt, getrocknet, geglüht und als Zinkoxyd gewogen. Bei

einigen Analysen, bei welchen das Zink vor dem Thallium aus der ursprünglichen Lösung der Metalle in Salpetersäure mit kohlensaurem Natrium abgeschieden wurde, erwies sich das geglühte Zinkoxyd von mitniedergerissenem Thalliumcarbonat schwach thalliumhaltig. Das Thalliumzinkcyanür ist gewöhnlich schwach gelb gefärbt, jedoch in ganz reinem Zustande farblos, luftbeständig, leicht löslich in Wasser. Es krystallisirt in grösseren wasserfreien Krystallen, welche sich meistentheils in zusammenhängenden Krusten am Boden der Gefässe absetzen. Unter dem Mikroskop lässt sich die Form deutlich erkennen, sie sind tesseral hemiedrisch. $\frac{0}{2}$, $\frac{0}{2}\infty 0, \infty 0\infty, \frac{0}{2}\infty 0\infty$ wurden scharf ausgebildet wahrgenommen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden anfangs durch Verdampfen der gesättigten Lösung auf dem Wasserbade ausgeführt. Es tritt jedoch bei diesem Verfahren der Umstand ein, dass, sobald sich auf der Flüssigkeit eine Krystallhaut gebildet hat, diese von entweichenden Dampfblasen hin und wieder gesprengt wird, wobei Verluste durch Verspritzen herbeigeführt werden. Aus diesem Grunde wurde in der gewogenen Menge Lösung das Thallium als Jodür bestimmt und daraus die Quantität des Salzes berechnet.

Versuch I bei 31.0° C.

Angewandte Lösung = 1.9530 Grm.
Gefälltes Thalliumjodür = 0.5115 „

Versuch II bei 14.0° C.

Angewandte Lösung = 4.8755 Grm.
Gefälltes Thalliumjodür = 0.7371 „

Versuch III bei 0.0° C.

Angewandte Lösung = 4.0618 Grm.
Gefälltes Thalliumjodür = 0.3719 „

Hieraus ergibt sich, dass

100	Theile	Wasser	lösen	bei	31.0° C.	29.57 Theile.
100	„	„	„	„	14.0° C.	15.17 „
100	„	„	„	„	0.0° C.	8.67 „

Thalliumzinkcyanür.

Die Lösung des Salzes reagirt alkalisch und riecht nach Blausäure. Durch Kohlensäure wird es sehr langsam unter Abscheidung von Cyanzink zersetzt. Stärkere Säuren schlagen Cyanzink nieder, das sich jedoch im Ueberschuss wieder auflöst. Beim Erhitzen decrepitirt das Salz und schmilzt dann bei gesteigerter Temperatur unter Zersetzung und Hinterlassung einer schwarzen Masse.

Auch das Thalliumzinkcyanür ist nach Obigem dem entsprechenden Kaliumsalze in seinem chemischen Verhalten sehr ähnlich.

Thalliumquecksilbercyanür.

$(Tl\,CN)_2\,Hg\,C_2\,N_2$.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurde eine genau abgewogene Menge Cyanquecksilber angewandt, weil ein Ueberschuss davon nicht leicht zu entfernen ist.

Das Cyanquecksilber löst sich mit Leichtigkeit in einer mit Blausäure versetzten Thalliumoxydullösung auf. Die Doppelverbindung krystallisirt nach hinreichender Concentration in wasserfreien, warzenförmigen Krystallen aus. Auch bei der Darstellung dieses Salzes ist ein Ueberschuss von Blausäure zu vermeiden. Die Verbindung wird nach einmaligem Umkrystallisiren rein erhalten. Die Analyse der gut getrockneten Substanz ergab folgende zu der Formel $(Tl\,CN)_2\,Hg\,C_2\,N_2$ gut stimmende Resultate:

I. Bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei, bei vorgelegter Kupferspirale:

0.6024Grm. gaben 0.1501Grm. CO_2 u. 0.0147Grm. Wasser.

II. Bei der Bestimmung des Stickstoffs als Gas:
0.4292 Grm. gaben 37.32 Cbcm. Stickstoff bei 585.5 Mm. Druck und 17.8° C. entsprechend 0.0338 Grm. Stickstoff.

III. Bei der Bestimmung des Quecksilbers durch Erhitzen der Substanz mit kohlensaurem Natrium:
0.7772 Grm. gaben 0.2172 Grm. Quecksilber.

IV. Bei der Bestimmung des Thalliums als Jodthallium:
0.5689 Grm. gaben 0.5262 Grm. Tl J.

	Gefunden:	Berechnet:
4 C	6.78	6.74
4 N	7.87	7.86
Hg	27.94	28.08
2 Tl	57.09	57.30
		99.98.

Zur Bestimmung dss Thalliums wurde die abgewogene Substanz im Bechergläschen mit concentrirter Salpetersäure übergossen, zur Trockne abgedampft, mit Wasser aufgelöst, und aus der angesäuerten, ziemlich stark verdünnten Flüssigkeit das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat davon wurde stark eingedampft, neutralisirt und daraus das Thallium auf gewöhnliche Weise abgeschieden.

Die Löslichkeit des Thalliumquecksilbercyanürs wurde einfach durch Abdampfen gewogener Mengen gesättigter Lösung ermittelt.

Versuch I bei 10.0° C.

Angewandte Menge Lösung = 15.7218 Grm.
Trockener Rückstand = 1.4662 „

Versuch II bei 1.0° C.

Angewandte Menge Lösung = 14.3137 Grm.
Trockener Rückstand = 1.0489 „

Hieraus ergibt sich, dass:

100 Theile Wasser lösen bei 10.0° C. 10.28 Theile
100 „ „ „ „ 1.0° C. 7.90 „
Thalliumquecksilbercyanür.

Dieses Doppelsalz scheidet sich in vollständig reinem Zustande beim Erkalten in wasserfreien, weissen bis farblosen Krystallen aus concentrirten Lösungen aus. Dieselben gehören dem regulären System an. Unter dem Mikroskop vorwaltend $\infty 0 \infty$, dann $\infty 0 \infty$. 0, auch 0 allein, wahrscheinlich aber hemiedrisch, indem Tetraederformen vorhanden zu sein scheinen. Die Lösung reagirt stark alkalisch und riecht nach Cyanwasserstoff. Schwefelwasserstoff fällt daraus die Metalle; Salzsäure scheidet weisses Chlorthallium ab. Beim Erhitzen decrepitirt das Salz ziemlich stark, es entwickeln sich Quecksilberdämpfe und Cyangas, während ein braunschwarzer Rückstand bleibt.

Cobaltidcyanthallium.

$(CN)_{12}Co_2Tl_6$.

wurde durch Zusammenbringen von Thalliumcyanür mit Cobaltoxydul und Blausäure erhalten. Die nähere Darstellungsweise war folgende: aus einer nickelfreien Lösung von salpetersaurem Cobalt wurde durch Kaliumhydroxyd Cobaltoxydul gefällt. Dasselbe wurde in einem Kolben mit überschüssiger Blausäure übergossen und mit einer frisch bereiteten Lösung von Thalliumcyanür vermengt. Nachdem das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, wobei die Farbe des Cobaltcyanürs gelblich braun und dann schmutzig grün wurde, indem eine schwache Gasentwicklung eintrat, wurde von dem Ungelösten abfiltrirt und eingedampft. Das Cobaltidcyanthallium schiesst nach hinreichender Concentration aus der gelben Mutterlauge in schwach gelblich gefärbten wasserfreien Krystallkrusten an. Nach einmaligem Umkrystallisiren war

dasselbe chemisch rein. Bei der Analyse wurden folgende, die angegebene Formel beweisende Zahlen erhalten:

I. Verbrennung mit chromsaurem Blei, bei vorgelegter Kupferspirale:

1) 0.6327 Grm. gaben 0.2095 Grm. Kohlensäure und 0.0147 Grm. Wasser.

2) 0.8494 Grm. gaben 0.2695 Grm. Kohlensäure und 0.0137 Grm. Wasser.

II. Bestimmung des Stickstoffs als Gas:

0.6103 Grm. gaben 75.3 Cbcm. Stickstoff bei 18.0°C. und 531.0 Mm. Druck, entsprechend 0.0618 Grm. Stickstoff.

III. Bestimmung des Cobalts als metallisches Cobalt im Rose'schen Tiegel:

0.7990 Grm. gaben 0.0614 Grm. Cobalt.

IV. Bestimmung des Thalliums als Jodür:

1) 0.6480 Grm. gaben 0.7762 Grm. Tl J.

2) 0.5052 Grm. gaben 0.6043 Grm. Tl J.

	Gefunden:		Berechnet:
12 C	9.02;	8.65	8.70
12 N	10.13		10.15
2 Co	7.68		7.13
6 Tl	73.81;	73.70	74.00
			99.98.

Die Metalle wurden auf folgende Weise getrennt. Die Substanz wurde im zugeschmolzenen Glasrohr mit Salpetersäurehydrat bei 160—180° C oxydirt. Nach erfolgter gänzlicher Zersetzung wurde der Inhalt der Röhre in ein Becherglas gespült und zur Verjagung der Salpetersäure zur Trockne verdampft. Der in Wasser gelöste Rückstand wurde zur Reduction von durch die salpetrige Säure entstandenem Thalliumoxyd ($Tl_2 O_3$) mit ein wenig schwefliger Säure versetzt und das Thallium zuerst nach Neutralisation mit kohlensaurem Natrium als Jodür gefällt. Das Cobaltoxydul wurde aus dem Filtrat mit kohlensaurem Natrium

niedergeschlagen, getrocknet und im Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrom reducirt. Dasselbe ist stets mit geringen Mengen Natrium verunreinigt, die von dem Fällungsmittel herstammen, dies ist der Grund weshalb der Procentgehalt des Salzes an Cobalt etwas zu hoch gefunden wurde.

Das Cobaltidcyanthallium ist leicht in Wasser löslich. Da es das Eindampfen gut verträgt, wurden die Löslichkeitsbestimmungen auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

Versuch I bei 19.5° C.

Angewandte Lösung = 12.3526 Grm.
Trockener Rückstand = 1.1272 „

Versuch II bei 9.5° C.

Angewandte Lösung = 14.2708 Grm.
Trockener Rückstand = 0.7910 „

Versuch III bei 0.0° C.

Angewandte Lösung = 13.3940 Grm.
Trockener Rückstand = 0.4662 „

Hieraus ergibt sich, dass:

100 Theile Wasser lösen bei 19.5° C. 10.04 Theile
100 „ „ „ „ 9.5° C. 5.86 „
100 „ „ „ „ 0.0° C. 3.60 „

Cobaltidcyanthallium.

Das Salz scheidet sich aus heissen, gesättigten Lösungen beim Erkalten in zusammenhängenden, krystallinischen Krusten aus. Unter dem Mikroskop erblickt man meistentheils baumfarrenartige Zusammenschiessungen, nur selten kleine Körner, die wie die Winkel, unter welchen jene Zusammenschiessungen stattfinden, auf reguläre Formen hindeuten.

Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure zerlegen die Verbindung in Cobaltidcyanwasserstoffsäure und salpetersaures resp. schwefelsaures Thallium, das aus concentrirten Lösungen auskrystallisirt. Salzsäure fällt schwach gelbliches Thalliumchlorür. Das Cobalt lässt sich, wie in allen

übrigen Verbindungen der Cobaltidcyanwasserstoffsäure, nicht ohne vorherige Zerstörung des Salzes nachweisen.

Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne sichtbare Einwirkung; beim Erhitzen nimmt das Gemenge unter Aufschäumen und Entwicklung von schwefliger Säure eine blaurothe Farbe an. Die vollständige Zersetzung der Cobaltidcyanwasserstoffsäure erfolgt jedoch erst nach längerem Sieden. Vermischt man die erkaltete Flüssigkeit früher mit Wasser, so scheidet sich ein hellrother, pulveriger Körper ab. Derselbe ist nach Zwenger (Ann. Pharm. 62.157), der diese Zersetzung bei dem Cobaltidcyankalium und der von ihm entdeckten Cobaltidcyanwasserstoffsäure zuerst beobachtet hat, Cobaltidcyancobalt und bildet sich durch die Einwirkung der noch unzersetzt vorhandenen Cobaltidcyanwasserstoffsäure auf das durch die Schwefelsäure gebildete Cobaltoxydulsalz.

Ganz ähnlich ist die Einwirkung von Salpetersäurehydrat auf die Verbindung. Die Zersetzung des abgeschiedenen Cobaltidcyanwasserstoffs geht jedoch erst nach längerem Erhitzen (etwa 8 Stunden lang) im zugeschmolzenen Rohr auf 160—180° C. vollständig zu Ende. Da ich die Metallbestimmungen auf diese Weise ausführte, hatte ich häufig Gelegenheit zu beobachten, dass sich der Inhalt der Röhren, wenn dieselben nicht lange oder nicht hoch genug erhitzt worden waren, nur zum Theil in Wasser löste, indem sich unlösliches Cobaltidcyancobalt ausschied. Durch fortgesetztes Erhitzen gelingt es jedoch, das Cobaltidcyanthallium vollständig in die entsprechenden salpetersauren Salze zu verwandeln.

Eine Lösung des Salzes bringt in den Auflösungen vieler Salze der Schwermetalle verschieden gefärbte Niederschläge hervor, die aus der Verbindung der Cobaltidcyanwasserstoffsäure mit den angewandten Metallen bestehen. Es fällt Kupfersalze hellblau, Silbersalze weiss, Nickeloxydulsalze grünlich blau, Eisenoxydulsalze weiss, Cobaltsalze hellroth. Beim Er-

hitzen verknistert das Salz und wird bei gesteigerter Temperatur unter Gasentwicklung und Schwärzung des Rückstandes vollständig zersetzt.

Das Cobaltidcyanthallium steht nach seinen chemischen Eigenschaften jedenfalls der entsprechenden Kaliumverbindung am nächsten. Besonders interessant erscheint der Umstand, dass es sich ganz analog dem Cobaltidcyankalium direct aus Thalliumcyanür, Cobaltoxydul und Cyanwasserstoff darstellen lässt. Diese Bildungsweise liefert einen weiteren Beweis für den stark basischen Character, der dem Thallium in den Verbindungen seines Cyanürs, wie überhaupt in seinen Oxydulsalzen eigenthümlich ist.

Thalliumcyanürcyanid.

$$Tl_2\,C_4\,N_4 = Tl\,C_3\,N_3\,Tl\,CN.$$

Nachdem das chemische Verhalten des Thalliumcyanürs und verschiedener Doppelsalze desselben hinreichend festgestellt war, blieb noch zu untersuchen, ob sich nicht auch eine, dem Thalliumchlorid entsprechende Cyanverbindung darstellen liesse. Da sich das Thalliumcyanür durch directe Vereinigung von Thalliumoxydul mit Cyanwasserstoff hatte bilden lassen, lag es nahe, die Einwirkung von Blausäure auf Thalliumoxyd (Tl_2O_3) zum Gegenstand einer Untersuchung zu machen.

Das zu diesen Versuchen nöthige Oxyd wurde durch Behandeln von Thalliumchlorür mit unterchlorigsaurem Natrium auf folgende Weise dargestellt:

Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Thalliumchlorür wurde in einem Kolben mit einer Lösung von überschüssigem kohlensaurem Natrium übergossen und in die auf dem Wasserbad erwärmte Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln Chlorgas eingeleitet. Die Reaction verläuft nach dieser Gleichung:

$$(C\,Na_2\,O_3)_3 + Cl_4 + (Tl\,Cl)_2 = Tl_2O_3 + (Cl\,Na)_6 + (CO_2)_3.$$

Man muss dabei stets einen grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natrium anwenden, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt; wird dieselbe nämlich sauer, so können sich beträchtliche Mengen Thalliumoxyd wieder auflösen. Nachdem man den schwarzbraunen Niederschlag von Thalliumoxyd noch längere Zeit mit der Flüssigkeit unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad digerirt hat, lässt man den Kolben einige Zeit ruhig stehen, wobei sich das Thalliumoxyd gut absetzt. Die Salzlösung wird dann, da sie sich nicht filtriren lässt, indem die unterchlorige Säure die Filter zerstört, so viel wie möglich davon abgegossen. Dann fügt man eine grössere Menge Wasser zu dem Thalliumoxyd, bringt es auf ein Filter und wäscht es mit heissem Wasser so lange aus, bis die ablaufenden Tropfen in Silberlösung keine Trübung von Chlorsilber mehr hervorbringen. Bei dieser Darstellung erhält man die theoretische Menge Thalliumoxyd. (Diese Methode, die von Gunning (J. B. 1868, S. 248) zur Reinigung von rohem Thalliumchlorür empfohlen wurde, ist auch sehr geeignet zur Aufarbeitung von Thalliumrückständen. Auch wenn die Gewinnung von schwefelsaurem Thalliumoxydul bezweckt wird, zeigt sich dieselbe als recht vortheilhaft. Das in Wasser aufgeschwämmte Thalliumoxyd lässt sich nämlich durch schweflige Säure mit Leichtigkeit zu schwefelsaurem Thalliumoxydul reduciren. Nach Abwaschen mit kaltem Wasser und einmaligem Umkrystallisiren wurde letzteres sofort rein erhalten).

Das auf diese Weise dargestellte Thalliumoxyd löst sich, in feuchtem Zustande aufbewahrt, in mässig concentrirter Blausäure bei längerem Stehen in der Kälte unter schwacher Gasentwicklung vollständig auf. Die überschüssige Blausäure wurde auf dem Wasserbade abdestillirt, die in dem Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit filtrirt und in Glasschalen unter der Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure eingedampft, da ein vorläufiger Versuch ge-

zeigt hatte, dass beim Einengen derselben bei höherer Temperatur sehr schnell Zersetzung eintritt. Aus der hinreichend concentrirten Lösung schiessen allmälig prachtvolle, durchsichtige bis weisse, starkglänzende, wasserfreie Krystalle an, theils mehr tafelförmig, theils stark verzerrte Doppelpyramiden darstellend. In dieser Thalliumverbindung finden sich auf ein Atom Thallium zwei Atome Cyan, wie die folgenden Analysen beweisen. Die einfachste Formel derselben wäre demnach TlC_2N_2; aus dem chemischen Verhalten des Salzes ergibt sich jedoch als wahrscheinlichste Formel $Tl_2C_4N_4$, entsprechend einem Thalliumcyanürcyanid, einer Verbindung des noch hypothetischen Thalliumtricyanides mit Thalliumcyanür:

$$Tl_2C_4N_4 = TlC_3N_3 + TlCN.$$

Die gepulverte, unter der Luftpumpe getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. Bei Verbrennung mit chromsaurem Blei, bei vorgelegter Kupferspirale:
   1) 0.4556 Grm. gaben 0.1586 Grm. Kohlensäure und 0.0272 Grm. Wasser.
   2) 0.4579 Grm. gaben 0.1582 Grm. Kohlensäure und 0.0185 Grm. Wasser.

II. Bei der Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak: 0.9110 Grm. gaben 1.5460 Grm. Platinsalmiak.

III. Bei der Bestimmung des Stickstoffs als Gas:
   1) 0.4661 Grm. gaben 50.88 Cbcm. Stickstoff bei 19.0° C. und 663.9 Mm. Druck, entsprechend 0.0520 Grm. Stickstoff.
   2) 0.5822 Grm. gaben 72.91 Cbcm. Stickstoff bei 0.1°C. und 542.3 Mm. Druck, entsprechend 0.0653 Grm. Stickstoff.

IV. Bei der Bestimmung des Thalliums als Jodthallium:
   1) 0.4005 Grm. gaben 0.5183 Grm. TlJ.
   2) 0.2840 Grm. gaben 0.3665 Grm. TlJ.

	Gefunden:			Berechnet:
4 C	9.48;	9.41		9.37
4 N	10.64 (II);	11.16;	11.23	10.93
2 Tl	79.75;	79.50		79.68
				99.98.

Dass bei den Elementaranalysen verhältnissmässig viel Wasser auftritt, hat einerseits seinen Grund darin, dass das Salz geringe Wassermengen mechanisch einschliesst, welche sich bei dem Trocknen unter der Luftpumpe nur schwer völlig entfernen lassen; andererseits bedingt die vorgelegte Kupferspirale ja gewöhnlich einen Fehler in derselben Richtung.

Da ich anfangs glaubte annehmen zu müssen, dass die Verbindung von Kohlensäure leicht zersetzt würde, bestimmte ich den Stickstoff zuerst als Ammoniak. Nachdem sich jene Voraussetzung als unrichtig herausgestellt hatte, wollte ich nicht versäumen, durch die genauere volumetrische Bestimmung des Stickstoffs das gewonnene Resultat zu controliren.

Zur Bestimmung des Thalliums wurde die Substanz mit verdünnter Salpetersäure im Bechergläschen zur Trockne eingedampft, der durch Thalliumoxyd braun gefärbte Rückstand unter Zugabe von schwefliger Säure in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und das Thallium mit Jodkalium gefällt.

Das Thalliumcyanürcyanid ist, wie schon aus seiner Darstellung ersichtlich, in Wasser leicht löslich. Da sich seine Lösung nicht ohne Zersetzung bei höherer Temperatur abdampfen lässt, wurde die Menge des Gelösten durch Fällung mit Jodkalium bestimmt.

Versuch I bei 30.0° C.

Angewandte Lösung = 3.4766 Grm.
Gefälltes Thalliumjodür = 0.9645 Grm.

Versuch II bei 12.0° C.

Angewandte Lösung = 5.9885 Grm.
Gefälltes Thalliumjodür = 1.0269 Grm.

Versuch III bei 0.0° C.

Angewandte Lösung = 4.1756 Grm.
Gefälltes Thalliumjodür = 0.4798 Grm.

Hieraus ergibt sich, dass

100	Theile	Wasser	lösen	bei	30.0° C.	27.31 Theile
100	„	„	„	„	12.0° C.	15.29 „
100	„	„	„	„	0.0° C.	9.75 „

Thalliumcyanürcyanid.

Dieses Salz kann bei langsamem Krystallisiren mit Leichtigkeit in einzelnen mehrere Millimeter langen Individuen erhalten werden. Herr Dr. Moesta dahier hatte die grosse Güte, die Messung und Bestimmung der Krystalle ausführen zu wollen. Das System ist das rhombische; die Grundpyramide hat eine Mittelkante von 126° 8′ und die Polkanten haben die Winkel von 99° 3′ und 100° 55′. Die Krystalle sind in der Regel mit ungleicher Centraldistanz ausgebildet, indem dieselben auf einer Pyramidenfläche während der Bildung auflagen, welche sich dadurch kennzeichnet, dass sie in Dreiecksform gestreift erscheint.

Das Salz reagirt, in reinem Zustande in Wasser gelöst, neutral. Die Lösung, welche kaum nach Blausäure riecht, zersetzt sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad vollständig. Als Thalliumcyanürcyanid mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr mehrere Tage lang auf etwa 95° C. erhitzt worden war, roch die braungewordene Flüssigkeit, in der sich schwarze Massen abgesetzt hatten, intensiv nach Ammoniak. Beim Zufügen einer Säure entwickelte sich massenhaft Kohlensäure. Eine Probe dieser Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt; in dem Destillat konnte Ameisensäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Für diese Zersetzung lässt sich folgende Gleichung aufstellen:

$$Tl_2 C_4 N_4 + (OH_2)_9 = (CH\,Tl\,O_2)_2 + C(NH_4)_2 O_3 + CH(NH_4) O_2 + NH_3.$$

Zugleich entsteht eine geringe Menge Thalliumoxyd und schwarzbraune Massen, welche durch anderweitige Zersetzung des cyanhaltigen Körpers gebildet werden und sich in viel Wasser mit gelber Farbe lösen. Dieselbe Zersetzung erleidet auch das äusserlich trockene Thalliumcyanürcyanid beim längeren Aufbewahren, da die Krystalle geringe Mengen Wasser mechanisch eingeschlossen enthalten. Sie riechen dann nach Ammoniak, reagiren in Wasser gelöst intensiv alkalisch und nehmen an der Oberfläche eine bräunlich gelbe Farbe an. Beim Erhitzen für sich schmilzt das Thalliumcyanürcyanid unter stürmischer Gasentwicklung und vollständiger Zersetzung bei 125—130° C. Das entweichende Gas ist entzündlich (CN). Hierbei setzte sich an dem oberen Theile des Röhrchens, worin das Erhitzen ausgeführt wurde, ein braunschwarzer Beschlag ab, der sich in Natronlauge löste und Paracyan sein dürfte. Aus der zurückbleibenden schwarzen Masse zieht Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe Thallium aus.

Das Thalliumcyanürcyanid verhält sich im Allgemeinen gegen Reagentien wie eine Verbindung von Thalliumoxyd- und oxydulsalz. Selbst von verdünnten Mineralsäuren wird es leicht zerlegt unter Freiwerden von Cyanwasserstoff:

$$Tl_2 Cy_4 + (NHO_3)_4 = N\acute{T}lO_3 + N_3 \acute{\acute{T}}lO_9 + (CyH)_4.$$

Salzsäure fällt eine gelbliche Chlorverbindung des Thalliums, wohl ein Chlorürchlorid, im Filtrat davon ist noch Thallium gelöst, das durch Zufügen von schwefliger Säure als Chlorür niedergeschlagen werden kann. Kohlensäure wirkt fast gar nicht ein. Kalilauge und aufgeschwemmtes Quecksilberoxyd fällen gallertartiges Thalliumoxydhydrat, während Thalliumoxydul gelöst bleibt:

$$(Tl_2Cy_4)_2 + (KHO)_8 = (KCy)_8 + Tl_2O_3H_20 + (TlHO)_2 + (OH_2)_2.$$

Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung des Salzes schwarzes Thalliumsulfür (Tl_2S), doch wird nicht alles Thallium abgeschieden, indem sich zugleich eine gewisse Menge Rhodanthallium ($Tl\,Cy\,S$) bildet, das durch weitere Einwirkung von SH_2 kaum zersetzt wird. Das Schwefelcyanthallium, das namentlich dann reichlich auftritt, wenn man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag während des Einleitens erwärmt, wurde durch die Reaction mit Ferrisalzen nachgewiesen. Es entsteht wohl auf die Weise, dass das Thalliumcyanürcyanid sich mit Schwefelwasserstoff zunächst in Thalliumsulfür, Thalliumcyanür und Schwefel zersetzt:

$$(Tl_2Cy_4)_2 + (SH_2)_3 = Tl_2S + S_2 + (TlCy)_2 + (CyH)_6.$$

Das Thalliumcyanür, das an sich von Schwefelwasserstoff sehr leicht zersetzt wird, verbindet sich im Momente seiner Entstehung wenigstens theilweise mit dem Schwefel zu dem beständigeren Rhodanthallium:

$$(TlCy)_2 + S_2 = (TlCyS)_2.$$

Diese Einwirkung von Säuren und Basen auf die aus Tl_2O_3 und HCN dargestellte Verbindung macht die obige Hypothese über ihre Constitution im höchsten Grade wahrscheinlich, indem sich nur bei dieser Annahme jene Zersetzungen in Gemenge von Thalliumoxyd- und oxydulsalzen auf ungezwungene Weise erklären lassen.

Die Bildung des Salzes Tl_2Cy_4 konnte nur stattgefunden haben, indem entweder freier Sauerstoff gasförmig auftrat:

$$(Tl_2O_3)_2 + (HCN)_8 = (Tl_2C_4N_4)_2 + (OH_2)_4 + O_2,$$

oder derselbe zur Oxydation des überschüssigen Cyanwasserstoffs verwandt wurde, wobei dann Cyangas frei werden musste:

$$Tl_2O_3 + (HCN)_6 = Tl_2C_4N_4 + (OH_2)_3 + (CN)_2,$$

oder eine tiefer gehende Zersetzung zu Kohlensäure und Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoff etc. eintreten musste.

Bei der ersten Darstellung des Thalliumcyanürcyanides hatte ich keine Gasentwicklung bemerkt; als ich später

bei wiederholten Versuchen genauer zusah, bemerkte ich, dass bei der Auflösung von Thalliumoxyd in Blausäure langsam kleine Gasblasen aus der Flüssigkeit aufstiegen. Die Gasmenge, die in der Kälte frei wurde, war jedoch eine sehr geringe. Da beim Erwärmen der Lösung die überschüssig vorhandene Cyanwasserstoffsäure schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur zu sieden anfing, wurde die Beobachtung gleichzeitig entweichender Gase natürlich sehr erschwert. Um die Gase zu sammeln, wurde folgendes Verfahren angewandt:

Feuchtes Thalliumoxyd wurde in einem Glaskölbchen mit Blausäure übergossen, das mit einem von Eis und Kochsalz umgebenen kleinen Rückflusskühler in Verbindung stand. Daran schloss sich eine weitere kurze Glasröhre, die mit feuchtem Quecksilberoxyd, mit groben Glassplittern gemengt, gefüllt war und deren Fortsetzung ein in das Quecksilber eines kleinen Glasgasometers tauchendes Leitungsrohr bildete. Durch die starke Abkühlung der Röhre, die das Gas passiren musste, sollten die beim Erhitzen reichlich auftretenden Blausäuredämpfe möglichst vollständig condensirt und was davon gasförmig entwich, von dem Quecksilberoxyd absorbirt werden. Die Gasentwicklung wurde durch Eintauchen des Kölbchens in heisses Wasser in Gang gebracht, wobei die Blausäure fortwährend im Sieden blieb und zum grössten Theil wieder zurücktropfte. Trotz der starken Abkühlung und des vorgelegten Quecksilberoxyds gelang es nicht, die Gase frei von Cyanwasserstoffdampf zu erhalten, indem derselbe über das Quecksilberoxyd wegging, das sich an der Oberfläche rasch in basisches Cyanid verwandelt hatte. Der übergegangene Blausäuredampf condensirte sich zum Theil auf der Oberfläche des Sperrquecksilbers zu kleinen Tropfen. Eine mit dem Gase ausgeführte Analyse ergab deshalb kein Resultat, und ich musste mich mit einigen qualitativen Versuchen begnügen. Das Gas roch stark nach Cyan und brannte

mit pfirsichblüthfarbiger Flamme. In Kalkwasser geleitet erzeugte es einen starken Niederschlag von kohlensaurem Calcium. Der grösste Theil des Gases war durch Kalihydrat absorbirbar, die sehr kleine rückständige Menge hatte die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft und stammte daher aus dem schädlichen Raum der Entwicklungsgefässe. Da demnach bei der Zersetzung des Cyanwasserstoffs durch Thalliumoxyd kein freier Stickstoff auftrat, musste, nachdem die Bildung von Kohlensäure constatirt worden war, eine derselben entsprechende Menge Ammoniak entstanden sein. Die exacte Nachweisung des bei dieser Reaction gebildeten Ammoniaks ist jedoch leider nicht möglich, da das Thalliumcyanürcyanid und die überschüssige Blausäure beim Erhitzen mit Kalihydrat grosse Mengen desselben liefern. Ich habe mich deshalb begnügt zu constatiren, dass gasförmiger Stickstoff als Zersetzungsproduct nicht auftritt, woraus dann, bei der Bildung von Kohlensäure, auf die Entstehung einer entsprechenden Menge Ammoniak mit Sicherheit geschlossen werden kann.

Die Reaction bei der Auflösung von Thalliumoxyd in Cyanwasserstoff ist demnach eine ziemlich complicirte. Ein Theil der überschüssigen Blausäure wird durch freiwerdenden Sauerstoff zu Cyan und Wasser oxydirt:

$$2\,Tl_2O_3 + 8\,HCN = (Tl_2Cy_4)_2 + O_2 + (OH_2)_4.$$

$$(CNH)_4 + O_2 = (CN)_4 + (OH_2)_2.$$

während nebenbei noch durch Sauerstoff unter Mitwirkung der Elemente des Wassers, sei es aus einem Theil des freiwerdenden Cyans, sei es aus Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak in geringerer Menge gebildet wird:

$$(CN)_4 + O_2 + (OH_2)_6 = (CO_2)_4 + (NH_3)_4.$$

$$(CNH)_2 + O_2 + (OH_2)_2 = (CO_2)_2 + (NH_3)_2.$$

Betrachtet man das Salz $Tl_2C_4N_4$ als eine Verbindung von $TlCy_3$ mit TlCy, welche Ansicht durch die meisten Reactionen der Substanz vollständig gerechtfertigt erscheint, so liegt es nahe, den Versuch anzustellen, ob sich nicht

das darin angenommene Thalliumcyanür durch ein anderes Cyanmetall ersetzen lässt. Könnten Verbindungen von der allgemeinen Formel $TlCy_3MCy$ dargestellt werden, so wäre die obige Constitution bewiesen.

Ein Weg, der möglicherweise zur Darstellung derartiger Doppelsalze führen konnte, bestand darin, eine Lösung von Thalliumcyanürcyanid auf Lösungen von Metallsalzen einwirken zu lassen. Eine solche bringt in den Lösungen der meisten Schwermetalle Niederschläge hervor, die sich jedoch thalliumfrei erweisen. Die Einwirkung des Salzes auf salpetersaures Silber wurde einem genaueren Studium unterworfen. Eine Lösung von Thalliumcyanürcyanid wurde mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber versetzt; es schied sich sofort Cyansilber aus, das mit einer geringen Menge einer braunen Substanz vermengt war. Die Flüssigkeit war bei dem Vermischen sauer geworden. Die braune Masse war Thalliumoxyd und liess sich durch verdünnte Salpetersäure aus dem Niederschlage ausziehen. Das zurückgebliebene Cyansilber enthielt nach einer qualitativen Analyse keine Spur von Thallium. Bei einem quantitativen Versuche der Art entsprach die gefundene Quantität Cyansilber genau der Gesammtmenge des in dem Thalliumcyanürcyanid enthaltenen Cyans. Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$Tl_2Cy_4 + (AgNO_3)_4 = (AgCy)_4 + \dot{T}lNO_3 + \ddot{T}l(NO_3)_3.$$

Das salpetersaure Thalliumoxyd zersetzt sich aber zum Theil in der verdünnten neutralen Flüssigkeit unter Abscheidung von Thalliumoxyd und Bildung freier Säure:

$$[Tl(NO_3)_3]_2 + (OH_2)_3 = Tl_2O_3 + (NHO_3)_6.$$

Die auftretende freie Salpetersäure erklärt die stark saure Reaction und das ausgeschiedene Thalliumoxyd die braune Farbe des Cyansilbers. Gegen Kupfer- und Nickelsalze verhält sich das Thalliumcyanürcyanid ganz analog.

Nachdem der eben geschilderte Weg nicht zum Ziel geführt hatte, wurden noch einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Zunächst wurde das einwerthige Thalliumatom der Verbindung Tl_2Cy_4 nach folgender Gleichung zu ersetzen gesucht:

$$Tl\,Cy_3\,Tl\,Cy + J\,K = Tl\,Cy_3\,K\,Cy + Tl\,J.$$

Abgewogene Mengen Thalliumcyanürcyanid und Jodkalium wurden in wässeriger Lösung vermischt: es entstand sofort ein gelber Niederschlag von Thalliumjodür, indem die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Jodcyan zeigte. Nach einiger Zeit wurde vom Thalliumjodür abfiltrirt und das Filtrat unter der Luftpumpe eingedampft. Diese Lösung färbte sich unter Zersetzung allmälig braunschwarz, während noch eine grosse Menge unverändertes, stark gefärbtes Thalliumcyanürcyanid auskrystallisirte. Ein Doppelsalz war somit nicht gebildet worden, sondern als Endproducte fanden sich neben unzersetztem Thalliumcyanürcyanid, Thalliumjodür, Jodcyan und Cyankalium vor. Die Entstehung von Jodcyan ist leicht erklärlich. Das zunächst gebildete Thalliumtrijodid ($Tl\,J_3$) gibt sofort zwei Atome Jod ab, auf diese Weise entstehen dann Thalliumjodür, Jodcyan und Cyankalium:

1) $Tl\,Cy_3\,Tl\,Cy + (J\,K)_4 = Tl\,J_3 + Tl\,J + (C\,N\,K)_4.$

2) $3\,Tl\,J_3 + Tl\,Cy_3\,Tl\,Cy = (Tl\,J)_5 + (C\,N\,J)_4.$

oder einfacher mit Zusammenfassung der beiden Gleichungen:

$$Tl\,Cy_3\,Tl\,Cy + (J\,K)_3 = (Tl\,J)_2 + J\,C\,N + (C\,N\,K)_3.$$

Bei einem anderen Versuche der Art, der mit Jodzink angestellt wurde, traten ganz die entsprechenden Zersetzungsproducte auf: Thalliumjodür, Cyanzink und Jodcyan:

$$(Tl_2\,Cy_4)_2 + (Zn\,J_2)_3 = (Tl\,J)_4 + (J\,Cy)_2 + (Zn\,Cy_2)_3.$$

Die Reaction war folglich ganz analog wie mit Jodkalium verlaufen.

Da also auch auf diese Weise die Bildung der gewünschten Doppelverbindungen nicht zu ermöglichen gewesen war, stellte ich, von einem anderen Gesichtspunkte

ausgehend, noch zwei Versuche in dieser Richtung an, die das bezweckte Resultat jedoch auch nicht lieferten. Wenn jenen Verbindungen einige Beständigkeit zukam, waren die Bedingungen für ihre Entstehung am günstigsten, wenn man auf Thalliumoxyd, gemengt mit einem Metallcyanür, Blausäure einwirken liess. Das Oxyd konnte sich unter diesen Umständen möglicherweise direct mit Cyanwasserstoff zu Thalliumtricyanid verbinden, welches dann sofort mit dem gegenwärtigen Cyanür zu einem Doppelsalz zusammentreten konnte:

$$Tl_2O_3 + (HCN)_6 + (MCN)_2 = (Tl\,C_3N_3\acute{M}CN)_2 + (OH_2)_3.$$

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Feuchtes Thalliumoxyd, mit einem Ueberschuss von Cyansilber vermengt, wurde mit Blausäure übergossen und das Gemisch längere Zeit unter öfterem Umschütteln zuerst bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Thalliumoxyd und Cyansilber lösten sich allmälig auf, ohne dass jedoch die Entwicklung von Cyangas ausblieb, wie man hätte erwarten sollen, wenn die Reaction nach obiger Gleichung verlaufen wäre. Nachdem alles Thalliumoxyd gelöst war, wurde der überschüssige Cyanwasserstoff abdestillirt, vom ungelösten Cyansilber abfiltrirt und die, von Zersetzungsproducten der Blausäure oder des Cyans gelb gefärbte Flüssigkeit eingedampft. Das auskrystallisirte Salz wurde durch die qualitative Analyse als Cyansilberthallium (Tl Cy Ag Cy) erkannt: Salpetersäure schlug aus seiner Lösung Cyansilber nieder, das völlig frei von Thallium war; in dem Filtrat hiervon war keine Spur Thalliumoxydsalz enthalten: Kaliumhydroxyd brachte darin keinen Niederschlag hervor. Beim Auflösen von Thalliumoxyd in Blausäure hatte also die Gegenwart des Cyansilbers die erwartete Wirkung nicht gehabt, sie war im Gegentheil die Veranlassung dazu gewesen, dass unter Entstehung des beständigen Thalliumsilbercyanürs

alles Thalliumoxyd zu Oxydulsalz resp. Cyanür reducirt wurde.

Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$Tl_2O_3 + (Ag\,Cy)_2 + (H\,Cy)_6 = (Tl\,Cy\,Ag\,Cy)_2 + Cy_4 + (OH_2)_3.$$

Bei einem anderen Versuche dieser Art, bei welchem statt Cyansilber Cyankalium angewandt wurde, wurden als Endproducte der Reaction, die unter Cyanentwicklung vor sich ging, Thalliumcyanürcyanid und unverändertes Cyankalium, resp. dessen Zersetzungsproducte in der heissen Lösung erhalten.

Nach diesen Versuchen erscheint die Existenz von Verbindungen des in der Formel $\overset{'''}{Tl}\,Cy_3\,\overset{'}{Tl}\,Cy$ angenommenen Thalliumtricyanides mit anderen Metallcyanüren allerdings sehr unwahrscheinlich. Nichtsdestoweniger dürfte die Constitution der Thalliumverbindung $Tl_2C_4N_4$ doch auf diese Weise aufzufassen sein. Erinnert man sich daran, dass dieselbe durch Säuren in ein Gemenge von Thalliumoxydul- und Oxydsalzen zerfällt, dass ein analog zusammengesetztes, wenn auch sehr unbeständiges Chlorürchlorid ($Tl\,Cl_3\,Tl\,Cl$) des Thalliums dargestellt ist, und dass Verbindungen, worin das Thallium als zweiwerthiges Metall auftritt, nicht existiren, so bleibt in der That kaum eine andere Auffassung derselben zulässig. Man könnte allerdings auch annehmen, dass sich in dem vorliegenden Salze zwei dreiwerthige Thalliumatome gegenseitig sättigen, und dann die Gruppe Tl_2 vierwerthig erscheint:

$$\begin{array}{l} Fl \begin{array}{l} -CN \\ -CN \end{array} \\ \quad | \\ \quad | \\ Fl \begin{array}{l} -CN \\ -CN \end{array} \end{array}$$

allein diese Hypothese entbehrt vorläufig noch jeder Begründung. Sollte es gelingen, das Thalliumtricyanid ($Tl\,Cy_3$) zu isoliren, so wird sich die Frage, ob es Verbindungen

mit anderen Cyanmetallen bildet, definitiv entscheiden lassen; hierdurch wird sich dann die fragliche Constitution mit Sicherheit ergeben.

Fernere hierauf bezügliche Untersuchungen behält sich der Verfasser vor.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Marburg unter der Leitung des nunmehr verstorbenen Herrn Prof. Carius ausgeführt. Zu meinem lebhaftesten Bedauern ist es mir nicht mehr möglich, demselben für die Unterstützung durch Rath und That, die er mir dabei in reichlichem Maasse angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.